

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/106146 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B29C 67/00, [DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). SHEN, Jialin  
B22F 3/105, C04B 35/64 [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 46, 89134 Blaustein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/02011 (74) Anwalt: DAIMLERCHRYSLER AG; Intellectual Prop-

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 2003 (16.06.2003)erty Management, Wilhelm-Rungg-Str. 11, HCP U800,

89081 Ulm (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,

BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
202 20 325.5 18. Juni 2002 (18.06.2002) DE  
103 13 452.2 26. März 2003 (26.03.2003) DE

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Ep-  
plestr. 225, 70567 Stuttgart (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf

12-20-01 *James Hart*

DATE SIGNATURE

"EXPRESS MAIL" LABEL NO.: *EN 420 487 66345*

I HEREBY CERTIFY THAT THIS PAPER IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE "EXPRESS MAIL POST OFFICE TO ADDRESSEE" SERVICE UNDER 37 CFR. 1.10 IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: THE COMMISSIONER OF PATENTS, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313-1450, ON THIS DATE. THE COMMISSIONER IS HEREBY AUTHORIZED TO CHARGE ANY FEES ARISING HEREFROM AT ANY TIME TO DEPOSIT ACCOUNT 16-0977

(54) Title: LASER SINTERING METHOD WITH INCREASED PROCESS PRECISION, AND PARTICLES USED FOR THE SAME

(54) Bezeichnung: LASERSINTERVERFAHREN MIT ERHÖHTER PROZESSGENAUIGKEIT UND PARTIKEL ZUR VERWENDUNG DABEI

(57) Abstract: In the rapid prototyping method of selective laser sintering, temperature gradients occur inside and between individual layers, leading to component deformation which is intolerable at least for high-quality components. The aim of the invention is to provide a method for selective laser sintering, whereby the temperature inside the built-up particle cake is as homogeneous as possible. To this end, particles containing at least one material having a maximum softening temperature of approximately 70° C are used.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Rapid Prototyping Verfahren des Selektiven Lasersinterns treten Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, die zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchem die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist. Dieses Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur nicht mehr als circa 70° C beträgt.

WO 03/106146 A1

Lasersinterverfahren mit erhöhter Prozessgenauigkeit  
und  
Partikel zur Verwendung dabei

Die Erfindung betrifft ein Selektives Lasersinterverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 7 und Partikel zur 5 Verwendung dabei gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Derartige Verfahren und Partikel sind bereits aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

Selektives Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering) ist 10 ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem eine in einen Bau- raum absenkbare Plattform (Bauraumboden) eine Partikelschicht trägt, die durch einen Laserstrahl in ausgewählten Bereichen erhitzt wird, so dass die Partikeln zu einer ersten Schicht verschmelzen. Anschließend wird die Plattform um etwa 20 bis 15 300 µm (je nach Partikelgröße und -art) nach unten in den Bauraum gesenkt und eine neue Partikelschicht aufgebracht. Der Laserstrahl zeichnet wieder seine Bahn und verschmilzt die Partikeln der zweiten Schicht miteinander sowie die zweite mit der ersten Schicht. Auf diese Weise entsteht nach und 20 nach ein vielschichtiger Partikelkuchen und in ihm ein Bau- teil, zum Beispiel eine Spritzgussform.

Innerhalb des Bauraums erfahren bestimmte Bereiche – abhängig von der Geometrie des herzustellenden Bauteils – für einen 25 längeren oder kürzeren Zeitraum eine Erwärmung durch den La-

serstrahl während andere gar nicht erwärmt werden. Außerdem wird nur die jeweils oberste Partikelschicht durch den Laser erwärmt, die unteren Schichten geben die aufgenommene Wärme an ihre Umgebung und kühlen ab. Die Folge sind inhomogene 5 Temperaturverteilungen und thermische Spannungen innerhalb des Partikelkuchens, die zu Bauteilverzug führen können.

Bereits in der DE 690 31 061 T2 wird vorgeschlagen, die Partikelschichten vorzuheizen, so dass der Energiestrahl nur 10 noch eine geringe Menge Energie einbringen muss, um die Partikeln zu verbinden. Gleichzeitig bewirkt diese Maßnahme, dass die Temperaturdifferenzen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen einer Schicht verringert werden – auch wenn dies in der DE 690 31 061 T2 nicht offenbart ist.

15 Es treten jedoch weiterhin Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, wobei insbesondere die erstgenannten zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

20 Als Korrekturmaßnahme wird daher in der DE 101 08 612 A1 vorgeschlagen mittels einer segmentierten Bauraummantelheizung den üblichen dreidimensionalen Temperaturgradienten zwangsläufig durch einen annähernd eindimensionalen (in Richtung auf 25 den Bauraumboden) zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren sowie Partikeln zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchen die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

Diese Aufgabe wird gelöst, in dem die absolute Temperaturdifferenz zwischen den bestrahlten Bereichen und deren Endtemperatur, also der Raumtemperatur, durch die Verwendung geeigne-

ter Materialen gesenkt wird. Geeignete Materialen sind solche, die eine Erweichungstemperatur von weniger als circa 70°C aufweisen. Dabei ist der Begriff Erweichungstemperatur nicht eng auszulegen, sondern dem Fachmann ist klar, dass

5 darunter eine Temperatur zu verstehen ist, bei der die Partikeln eine Bindung mit angrenzenden Partikeln eingehen. Dazu kann ein teilweises Schmelzen erforderlich sein, aber z.B. bei Polymeren kann auch ein Erweichen (unterhalb der Glas-übergangstemperatur) genügen oder es ist auch denkbar, dass

10 die Aktivierungsenergie für eine chemische Bindung überschritten wird.

Die Erfindung ist in Bezug auf die zu verwendenden Partikeln und das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen.

Die Aufgabe wird bezüglich der zu schaffenden Partikeln erfundungsgemäß dadurch gelöst, dass sie zur Verwendung beim

20 Selektiven Laser Sintern (SLS) geeignet sind (also ihr Durchmesser kleiner als circa 300µm ist) und sie enthalten

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material
- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material,

25 (weitere Komponenten sind optional)

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

und die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.

30 Geeignete zweite Materialien können Legierungen mit niedriger Erweichungstemperatur sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge ≥ 16 (z.B. Hepta-

35 decansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne (vgl. nachfolgende Definition und Beispiele).

Die Erweichungstemperatur des zweiten Materials von circa 70° C oder weniger ermöglicht im Vergleich zu bisher verwendeten Partikeln das Lasersintern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und somit auch eine wesentlich niedrigere Temperaturdifferenz zwischen bestrahlten Partikeln und der üblichen Raumtemperatur in der Größenordnung von 20° C. Versuche zeigen, dass mit der niedrigeren maximalen Temperaturdifferenz auch die Temperaturhomogenität des gesamten Bau- raums verbessert wird.

10

Materialien mit wesentlich höheren Erweichungstemperaturen bedingen größere Temperaturinhomogenitäten und somit geringere Bauteilgenauigkeit, die für Präzisionsanwendungen nicht mehr ausreicht. Materialien mit wesentlich niedrigeren Erweichungstemperaturen können nur vergleichsweise aufwendig über längere Zeit gelagert werden, da sichergestellt werden muss, dass sie sich nicht unbeabsichtigt verbinden. Im Sommer sind jedoch Temperaturen von über 30°C im Schatten und von über 50°C in der Sonne auch in Deutschland erreichbar und deshalb könnte es zu unbeabsichtigten Materialerweichungen und -verbindungen kommen. Daher ist es vorteilhaft zweite Materialien mit Erweichungstemperaturen > 30°C, vorzugsweise größer 50°C, zu verwenden.

Als weiteren Vorteil ermöglicht die Verwendung erfindungs- mäßer Partikeln eine wesentlich größere Prozessgeschwindigkeit. Die üblichen SLS-Vorrichtungen sind weiter verwendbar (vgl. z.B. DE 102 31 136 A1) aber aufgrund der niedrigeren Erweichungstemperaturen ist zum Sintern nur ein wesentlich niedrigerer Energieeintrag erforderlich. Dieser ist bei gleicher Laserleistung mit höherer Verfahrgeschwindigkeit des Laserscanners und somit höherer Prozessgeschwindigkeit erzielbar. Außerdem kühlt das gesinterte Bauteil wesentlich schneller auf Raumtemperatur ab.

Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Sprühtrockner aufgebracht.

5

Im Wirbelschichtreaktor werden die Kerne fluidisiert (verwirbelt) und es erfolgt eine Zufuhr des zweiten Materials durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung (in einem geeigneten Lösungsmittel), Suspension oder Dispersion. Ebenso kann das 10 zweite Material aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden und mit den Kernen agglo-merieren.

Je nach Verweilzeit des Partikelmaterials in der Beschich-15 tungsvorrichtung können die Partikeln (eines einzelnen erstem Materials oder eines Materialgemisches) einzeln beschichtet werden, oder mittels des zweiten Materials als Binderphase zu Granulaten aufgebaut werden. Die Schichtdicke der aufgetrage-20 nen Beschichtung lässt sich beispielsweise über die Konzentration des zweiten Materials in der eingesprühten Lösung /Suspension/Dispersion, die Verweilzeit und die Temperatur im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen. Bevorzugte Schichtdicken liegen zwischen 0,1 und 10 Prozent der mittleren Partikelradien.

25

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer. Dabei ist der Begriff Polymer 30 wieder weit auszulegen. Er beschränkt sich nicht nur auf die typischen Kunststoffe, sondern umfasst auch Polyolefine (Wachse), Polysäuren und -Basen, metallorganische Polymere, Polymerblends und Polymere im weitesten Sinne, deren Erweichungstemperaturen nicht über 70°C liegen. Vorteilhaft ist 35 es, wenn diese bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Die so definierte Gruppe ist ausreichend groß, um

für beliebige Kernmaterialien chemisch und/oder physikalisch angepasste Beschichtungen auswählen zu können. So kann beispielweise die Polarität gezielt ausgewählt werden oder auch die sterische Polymerstruktur. Für spezielle Anforderungen

5 kann die Beschichtung jedoch weitere Komponenten aufweisen, z.B. Tenside zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Haftvermittler zum Kern, Mikrosinterpartikeln für einen zweiten Sinterschritt und weitere Bestandteile.

10 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral (PVB). Einerseits kann anhand des Acetalisierungsgrades die Erweichungstemperatur gezielt ausgewählt werden (Es gibt eine Reihe ungeeigneter Polyvinylacetale und -butyrale mit Erweichungstemperaturen über 100°C, aber auch eine große Zahl geeigneter mit Erweichungstemperaturen unter 70°C. Andererseits sind die Polyvinylacetale in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und somit ist ein so verbundenes Bauteil grundsätzlich

15 sehr haltbar. Andererseits ist es für den Feinguß, insbesondere von Kernen, geeignet, da es nahezu ohne Restasche austrennbar ist. Generell ist es für eine Feingußanwendung der SLS-Bauteile vorteilhaft, wenn die Beschichtung zumindest restaschearm ist.

20

25 Weitere geeignete Beschichtungsmaterialien sind in geeigneten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN zu finden: So eignen sich Poly(alkylen-di- oder -tri-sulfide), z.B. Poly(methylen-trisulfide) mit Erweichungstemperaturen zwischen 55 und 70°C,

30 Poly(ethylenglykole), insbesondere Poly(ethylenglykol)amine oder -amide mit Erweichungstemperaturen zwischen 50 und 65°C, oder auch Copolymeren aus Ethylen und linearen Alken(di,tri)-olen mit Kettenlänge  $\geq 8$  (z.B. Poly(ethylen-co-10-undecen-1-ol), Schmelzpunkt circa 66°C).

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels ist die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob. Dies gewährleistet, dass die

5 Partikeln nur wenig oder gar kein Wasser aufnehmen und somit über lange Zeit lagerfähig sind ohne unbeabsichtigt zu verklumpen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen

10 Partikels enthält der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer. Dabei sind die Begriffe wieder weit auszulegen. Metall umfasst auch Halbmetalle, Keramik auch Sand und Ähnliches, und Polymer gemäß der vorherstehenden Definition. Partikeln mit derartigen Kernen und

15 vorstehend beschriebenen Beschichtungen ermöglichen die SLS-Herstellung von Bauteilen mit praktisch beliebigen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften.

Für Feingußanwendungen sind insbesondere Partikeln mit einem

20 Polymethacrylat-Kern, vorzugsweise Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kern, und einer Polyvinylacetal-, vorzugsweise Polyvinylbutyral-, Beschichtung vorteilhaft, da derartige Partikeln nahezu restaschefrei ausbrennbar sind.

25 Vorteilhaft ist es auch, wenn der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält. Dabei kann es sich um mindestens zwei Teile desselben Gruppenelementes oder verschiedener Gruppenelemente handeln. Die Teile können lose verbunden sein

30 (Agglomerat) oder fest (Beschichtung/Legierung/Chemische Verbindung, etc.). Dadurch werden die Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des herzustellenden SLS-Bauteils weiter erhöht.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden SLS-Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es folgende Schritte aufweist:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Ziel-  
5 fläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht,  
entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes,  
mit einem Energiestrahl,  
so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden  
10 werden,
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des  
Bestrahls für eine Mehrzahl von Schichten,  
so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten  
sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,  
15 wobei
  - Partikeln verwendet werden,  
die mindestens ein Material enthalten,  
dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C  
beträgt.
- 20 Dadurch werden die vorstehend genannten Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Bauteilqualität sowie der Prozeßgeschwindigkeit erzielt. Diese Vorteile treten nicht nur bei erfindungsgemäß-  
25 ßen Partikeln auf, sondern auch bei Partikeln, die nur aus einem einzigen Material bestehen oder homogen zusammengesetzt sind, solange sie nur mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.
- 30 Bei erfindungsgemäßen Partikeln ist es insbesondere in Hin-  
sicht auf die Bauteilgenauigkeit vorteilhaft, wenn die einge-  
koppelte Strahlungsenergie derart bemessen ist, dass sie nur  
zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung  
der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial  
35 aufzuschmelzen.

Vorteilhaft ist es auch, wenn zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau von circa 2-3°C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterien. Dadurch werden Temperaturinhomogenitäten innerhalb einer Schicht und von dieser ausgehend weiter reduziert. Ebenso wird die einzutragende Laserleistung weiter reduziert.

Für höchste Präzisionsanforderungen kann zusätzlich eine segmentierte Bauraumheizung gemäß der DE 101 08 612 A1 eingesetzt werden.

Mit verbundenen erfindungsgemäßen Partikeln und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gegenstände weisen in Ihrer Ist-Geometrie nur minimale schwindungsbedingte Abweichungen gegenüber ihrer vorgegebenen Soll-Geometrie auf.

Nachfolgend werden anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Partikel und das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

Figur 1 zeigt nicht maßstabsgerecht die erfindungsgemäßen Partikeln gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel. Diese werden in einem ansonsten üblichen Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von Gegenständen verwendet. Die Partikeln weisen einen Kern 1 aus einem PMMA mit einer Erweichungstemperatur von circa 124°C und eine Beschichtung 2 aus einem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66°C aufweisen. Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung  $\approx$  10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit  $\approx$  5 m/s, Laserspotdurchmesser  $\approx$  0,4 mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung 2 und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Partikeln ha-

ben einen mittleren Durchmesser von circa 35 µm, wobei die Beschichtung eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7 µm aufweist.

Bei einem derartigen Verfahren unter Verwendung dieser Partikeln erfolgt die Verbindung der Partikeln nur über die oberflächlich erweichten Beschichtungen. Es treten nur geringe Temperaturinhomogenitäten auf, die eine geringe Schwindung und somit hohe Bauteilgenauigkeit bewirken. Vgl. Fig. 2, in welcher die verbundenen Partikeln 1' schraffiert dargestellt sind. Die aus Gründen der besseren Darstellbarkeit verdickten, nicht maßstabsgerechten Beschichtungen wurden in den Verbindungsbereichen gerade soweit oberflächlich erweicht, dass eine Verbindung der Partikeln erfolgte.

Die Genauigkeit wird noch weiter erhöht, wenn die Partikel-  
schichten auf circa 60°C vorgewärmt werden, da sich dann die Temperaturinhomogenitäten noch deutlich weiter verringern. Die Laserleistung und/oder Vorschubgeschwindigkeit wird entsprechend angepasst. Die Vorwärmung erfolgt mittels einer IR-  
Bestrahlung der Oberfläche oder bei noch höheren Genauigkeitsanforderungen mittels der segmentierten Mantelheizung gemäß der DE 101 08 612 A1.

Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel werden 1-komponentige Partikeln aus reinem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66°C und einem mittleren Durchmesser von circa 80 µm verwendet. Partikeln mit mittleren Durchmessern von circa 50 - 100 µm sind ebenfalls geeignet. Die dabei entstehenden Bauteile weisen geringere mechanische Belastbarkeit auf und sind vorwiegend als Modelle oder auch als sog. verlorene Kerne insbesondere bei Feingussanwendungen einsetzbar.

Für Anwendungen, die höheren physikalischen, insbesondere mechanischen Anforderungen entsprechen müssen, werden Partikeln mit metallischen und/oder keramischen Kernen und vorzugsweise ebenfalls metallischen Beschichtungen eingesetzt. Als Be-

schichtungen eignen sich dabei vor allen Legierungen, insbesondere ungiftige Wismut-Blei-Indium-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, die dem Fachmann z.B. als Schmelzsicherungen gemäß der JP2001143588A bekannt sind oder Löt-Legierungen 5 wie beispielsweise die Wismut-Blei-Zinn Legierung PAD-165-851 der Stan Rubinstein Assoc., Foxboro, MA 02035 USA (vgl. <http://www.sra-solder.com/pastesp.htm>).

Bei metallischen Partikeln liegen die mittleren Durchmesser 10 vorzugsweise bei 40-150 µm, für besondere Genauigkeitsanforderungen auch darunter, bei keramischen Partikeln meist unter 150 µm, vorzugsweise bei 15 bis 40 µm, für besondere Anforderungen auch bis zu 5 µm.

Patentansprüche

1. Partikel zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS)  
enthaltend
  - 5 - einen Kern 1 aus mindestens einem ersten Material
  - eine mindestens teilweise Beschichtung 2 des Kerns 1 mit einem zweiten Material,  
wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70° C beträgt.
2. Partikel nach Anspruch 1  
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Beschichtung 2 ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer, enthält.
3. Partikel nach Anspruch 2  
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Beschichtung 2 ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral, enthält.
4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Beschichtung 2 nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob ist.

5. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, durch gekennzeichnet, dass der Kern 1 mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer enthält.

5

6. Partikel nach Anspruch 5, durch gekennzeichnet, dass der Kern 1 mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester 10 Verbindung enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels SLS aufweisend folgende Schritte:

15 - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,  
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden 20 werden,  
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,  
25 durch gekennzeichnet,  
- dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, durch gekennzeichnet, daß Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikel-  
schicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein  
Temperaturniveau von circa 2-3° C unter der niedrigsten  
Erweichungstemperatur der verwendeten Partikel-  
materialien.
10. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er aus Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6  
hergestellt wurde und/oder  
dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche  
7 bis 9 hergestellt wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 03/02011A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B29C67/00 B22F3/105 C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B29C B22F C04B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC) 6 July 2001 (2001-07-06) page 1, line 7 - line 25 page 3, line 3 - line 5 claims 1,7,13,14 ---	1,2,4,5, 7,8,10
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0008!, '0016!, '0045!; figure 1 ---	1-5
A	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) column 5, line 61 - line 67 ---	1-10 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 October 2003

Date of mailing of the International search report

24/10/2003

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Pierre, N

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/DE 03/02011

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 -----	1-10
A	US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46 column 10, line 16 -column 12, line 7 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 03/02011

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2803243	A	06-07-2001	FR	2803243 A1		06-07-2001
EP 0897745	A	24-02-1999	JP	10202082 A		04-08-1998
			AU	1673797 A		10-09-1997
			EP	0897745 A1		24-02-1999
			US	6210625 B1		03-04-2001
			JP	10258223 A		29-09-1998
			WO	9730782 A1		28-08-1997
US 6401001	B1	04-06-2002	NONE			
US 4944817	A	31-07-1990	US	4863538 A		05-09-1989
			AT	155381 T		15-08-1997
			AT	160960 T		15-12-1997
			AU	643700 B2		25-11-1993
			AU	6206590 A		14-03-1991
			CA	2024592 A1		06-03-1991
			DE	9018138 U1		08-02-1996
			DE	69031061 D1		21-08-1997
			DE	69031061 T2		30-10-1997
			DE	69031808 D1		22-01-1998
			DE	69031808 T2		02-04-1998
			DK	714725 T3		10-08-1998
			EP	0416852 A2		13-03-1991
			EP	0714725 A1		05-06-1996
			ES	2104588 T3		16-10-1997
			ES	2111408 T3		01-03-1998
			JP	3183530 A		09-08-1991
			US	5431967 A		11-07-1995
			US	5382308 A		17-01-1995
			US	5156697 A		20-10-1992
			US	5147587 A		15-09-1992
			US	5182170 A		26-01-1993
			US	5284695 A		08-02-1994
			US	5296062 A		22-03-1994
			AT	116179 T		15-01-1995
			AT	138294 T		15-06-1996
			AT	138293 T		15-06-1996
			AU	603412 B2		15-11-1990
			AU	1046688 A		06-05-1988
			AU	659289 B2		11-05-1995
			AU	3524193 A		13-05-1993
			AU	632195 B2		17-12-1992
			AU	6834690 A		14-03-1991
			BG	47343 A3		15-06-1990
			BR	8707510 A		21-02-1989
			CA	1284868 C		18-06-1991
			DE	3750931 D1		09-02-1995
			DE	3750931 T2		11-05-1995
			DE	3751818 D1		27-06-1996
			DE	3751818 T2		26-09-1996
			DE	3751819 D1		27-06-1996
			DE	3751819 T2		26-09-1996
			DE	8718128 U1		01-02-1996
			DE	287657 T1		18-08-1994
			DK	329888 A		15-08-1988
			EP	0287657 A1		26-10-1988
			EP	0542729 A2		19-05-1993

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/DE 03/02011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4944817	A	EP	0538244 A2	21-04-1993
		FI	882881 A , B,	16-06-1988
		HK	194796 A	01-11-1996
US 5431967	A 11-07-1995	US	5296062 A	22-03-1994
		US	5076869 A	31-12-1991
		US	4944817 A	31-07-1990
		US	5382308 A	17-01-1995
		US	5284695 A	08-02-1994
		US	5156697 A	20-10-1992
		US	5182170 A	26-01-1993
		AT	155381 T	15-08-1997
		AT	160960 T	15-12-1997
		AU	643700 B2	25-11-1993
		AU	6206590 A	14-03-1991
		CA	2024592 A1	06-03-1991
		DE	9018138 U1	08-02-1996
		DE	69031061 D1	21-08-1997
		DE	69031061 T2	30-10-1997
		DE	69031808 D1	22-01-1998
		DE	69031808 T2	02-04-1998
		DK	714725 T3	10-08-1998
		EP	0416852 A2	13-03-1991
		EP	0714725 A1	05-06-1996
		ES	2104588 T3	16-10-1997
		ES	2111408 T3	01-03-1998
		JP	3183530 A	09-08-1991
		US	5147587 A	15-09-1992

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Patentzeichen  
PCT/DE 03/02011A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B29C67/00 B22F3/105 C04B35/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsasymbole )  
IPK 7 B29C B22F C04B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC) 6. Juli 2001 (2001-07-06) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 5 Ansprüche 1,7,13,14 ---	1,2,4,5, 7,8,10
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!, '0016!, '0045!; Abbildung 1 ---	1-5
A	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4. Juni 2002 (2002-06-04) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 67 ---	1-10 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfändischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfändischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

16. Oktober 2003

24/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Anzeichen  
PCT/DE 03/02011

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57; Abbildungen 1,2,10 -----	1-10
A	US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) Spalte 3, Zeile 55 -Spalte 4, Zeile 46 Spalte 10, Zeile 16 -Spalte 12, Zeile 7 -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Anzeichen  
PCT/DE 03/02011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2803243	A	06-07-2001	FR	2803243 A1		06-07-2001
EP 0897745	A	24-02-1999	JP	10202082 A		04-08-1998
			AU	1673797 A		10-09-1997
			EP	0897745 A1		24-02-1999
			US	6210625 B1		03-04-2001
			JP	10258223 A		29-09-1998
			WO	9730782 A1		28-08-1997
US 6401001	B1	04-06-2002	KEINE			
US 4944817	A	31-07-1990	US	4863538 A		05-09-1989
			AT	155381 T		15-08-1997
			AT	160960 T		15-12-1997
			AU	643700 B2		25-11-1993
			AU	6206590 A		14-03-1991
			CA	2024592 A1		06-03-1991
			DE	9018138 U1		08-02-1996
			DE	69031061 D1		21-08-1997
			DE	69031061 T2		30-10-1997
			DE	69031808 D1		22-01-1998
			DE	69031808 T2		02-04-1998
			DK	714725 T3		10-08-1998
			EP	0416852 A2		13-03-1991
			EP	0714725 A1		05-06-1996
			ES	2104588 T3		16-10-1997
			ES	2111408 T3		01-03-1998
			JP	3183530 A		09-08-1991
			US	5431967 A		11-07-1995
			US	5382308 A		17-01-1995
			US	5156697 A		20-10-1992
			US	5147587 A		15-09-1992
			US	5182170 A		26-01-1993
			US	5284695 A		08-02-1994
			US	5296062 A		22-03-1994
			AT	116179 T		15-01-1995
			AT	138294 T		15-06-1996
			AT	138293 T		15-06-1996
			AU	603412 B2		15-11-1990
			AU	1046688 A		06-05-1988
			AU	659289 B2		11-05-1995
			AU	3524193 A		13-05-1993
			AU	632195 B2		17-12-1992
			AU	6834690 A		14-03-1991
			BG	47343 A3		15-06-1990
			BR	8707510 A		21-02-1989
			CA	1284868 C		18-06-1991
			DE	3750931 D1		09-02-1995
			DE	3750931 T2		11-05-1995
			DE	3751818 D1		27-06-1996
			DE	3751818 T2		26-09-1996
			DE	3751819 D1		27-06-1996
			DE	3751819 T2		26-09-1996
			DE	8718128 U1		01-02-1996
			DE	287657 T1		18-08-1994
			DK	329888 A		15-08-1988
			EP	0287657 A1		26-10-1988
			EP	0542729 A2		19-05-1993

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatior

PCT/DE 03/02011

Zeichen

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4944817	A	EP	0538244 A2	21-04-1993
		FI	882881 A , B,	16-06-1988
		HK	194796 A	01-11-1996
US 5431967	A 11-07-1995	US	5296062 A	22-03-1994
		US	5076869 A	31-12-1991
		US	4944817 A	31-07-1990
		US	5382308 A	17-01-1995
		US	5284695 A	08-02-1994
		US	5156697 A	20-10-1992
		US	5182170 A	26-01-1993
		AT	155381 T	15-08-1997
		AT	160960 T	15-12-1997
		AU	643700 B2	25-11-1993
		AU	6206590 A	14-03-1991
		CA	2024592 A1	06-03-1991
		DE	9018138 U1	08-02-1996
		DE	69031061 D1	21-08-1997
		DE	69031061 T2	30-10-1997
		DE	69031808 D1	22-01-1998
		DE	69031808 T2	02-04-1998
		DK	714725 T3	10-08-1998
		EP	0416852 A2	13-03-1991
		EP	0714725 A1	05-06-1996
		ES	2104588 T3	16-10-1997
		ES	2111408 T3	01-03-1998
		JP	3183530 A	09-08-1991
		US	5147587 A	15-09-1992